

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/085523 A1

(51)国際特許分類⁷:

D21H 17/38

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/017700

(22)国際出願日: 2004年11月29日 (29.11.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2004-059188 2004年3月3日 (03.03.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本エクスラン工業株式会社 (JAPAN EXLAN COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 西田 良祐 (NISHIDA, Ryosuke) [JP/JP]; 〒7014264 岡山県瀬戸内市長船町土師122-2 Okayama (JP). 中 秀雄 (NAKA, Hideo) [JP/JP]; 〒7048196 岡山県岡山市金田794-14 Okayama (JP).

(74)代理人: 風早 信昭, 外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: PAPER CAPABLE OF MOISTURE ABSORPTION AND DESORPTION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: 吸放湿紙およびその製造法

(57)Abstract: A paper capable of moisture absorption and desorption that simultaneously exhibits high moisture absorption and desorption performance and high dimensional stability. There is provided a paper capable of moisture absorption and desorption comprised basically of organic microparticles, an inorganic fiber and a pulp fiber, the organic microparticles having a crosslinked structure and 1 to 10 mmol/g of an acid group, the acid group having 1 mmol/g or more of ions of at least one metal selected from the group consisting of Li, Na, K, Mg and Ca linked thereto, so that through minimization of the use of binder, not only is the inherent moisture absorption and desorption performance of the organic microparticles effectively utilized but also the paper deformation by, for example, water swelling at moisture absorption and heat shrinkage are suppressed.

(57)要約: 高い吸放湿特性および高い寸法安定性をともに有する吸放湿紙を提供する。架橋構造および1~10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子、無機纖維、並びにパルプ状纖維という基本構成により、バインダーの使用を極力抑えて有機微粒子の本来の吸放湿性を有効に活用する一方で、吸湿時の水膨潤などによる紙の変形や熱収縮も抑制できるようにした吸放湿紙。

WO 2005/085523 A1

明 細 書

吸放湿紙およびその製造法

技術分野

[0001] 本発明は高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立した吸放湿紙およびその製造法に関する。

背景技術

[0002] 吸放湿紙、すなわち、吸放湿性を有する紙については従来から多くの研究開発がなされており、紙に吸放湿性を有する物質を含有させたものがよく知られている。吸放湿性を有する物質としては、吸放湿性を有する纖維や吸放湿性を有する微粒子が多く利用されている。一般にこのような吸放湿性を有する物質には、有機系のものと無機系のものが存在するが、前者は吸放湿性は高いが膨潤する、後者は膨潤はないが吸湿量が少ないという特徴がある。このため、高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立した吸放湿紙を得ることは容易でない。

[0003] 吸放湿性を有する纖維を利用する吸放湿紙としては、アクリル系纖維に架橋結合とカルボキシル基を導入しナトリウムイオンを付加して得られる吸放湿性纖維、ポリエステルバインダー纖維及び針葉樹パルプからなる吸放湿紙などが知られている(特許文献1参照)。上記吸放湿性纖維は、多量のカルボキシル基を含有せしめることができるため、吸放湿性が優れており、また、架橋結合によって通常の吸放湿性纖維よりも纖維の膨潤を抑制しうるものであるため、少量の使用であれば吸放湿紙の寸法安定性を保持できる。しかし、高吸湿率の吸放湿紙とするために使用量を増やした場合には、その膨潤抑制効果は十分とは言えず、寸法安定性の低下は避けられない。このため、該文献に開示されている吸放湿紙においては、バインダー纖維を多量に使用したり、さらに紙とした後に熱プレスを施したりすることで寸法安定性の向上を図っている。しかし、バインダー纖維を多く使用すると、吸放湿性纖維が融着したバインダー纖維で覆われ束縛されてしまうので、吸放湿性纖維の本来の吸放湿性が優れても、その性能を十分に發揮させることはできず、吸放湿紙としての吸放湿性を高めることは難しい。

[0004] 吸放湿性を有する微粒子を利用する例としては、シリカゲルやゼオライトなどの無機粒子、木材パルプ及び熱融着性纖維からなる吸放湿紙などが知られている(特許文献2参照)。該吸放湿紙は、吸放湿性を担うシリカゲルやゼオライトなどの無機粒子が吸湿しても膨潤しないため、寸法安定性の面では優れている。しかし、上述したように無機粒子は吸湿量が少ないため高吸放湿性の吸放湿紙とすることは難しく、さらに吸湿速度が遅い、放湿に高温を要す、あるいは吸放湿を繰り返すと破碎して性能低下を引き起こすなどの欠点があるため、利用分野が限られてしまうという問題を有している。

特許文献1:特開平6-207398号公報

特許文献2:特開平10-212692号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように従来の技術においては、高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立させた吸放湿紙を得ることは極めて困難なことであった。本発明の目的は、かかる問題点を克服した高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立させる吸放湿紙およびその製造法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は上述の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、寸法安定性に優れた無機纖維を採用することでバインダー纖維の使用量を抑制し、加えて、吸放湿性を有する物質として架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を採用し、抄紙方法の工夫により抄紙後も該有機微粒子の吸放湿性を最大限に高めた状態とすることで、高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立させた吸放湿紙が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0007] すなわち、本発明は以下の手段によって達成される。

(1) 架橋構造および1~10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子(以下、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子ともいう)、無機纖維、並びにパルプ状纖維からなり、20°C~65%RH雰囲気下における飽

和吸湿率が15%以上であることを特徴とする吸放湿紙。

(2) 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子、無機纖維並びにパルプ状纖維を含有する水性スラリーの調製および抄紙を、前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水を用いて行って得られたことを特徴とする(1)に記載の吸放湿紙。

(3) 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、該酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水に分散または乳化している水性液を、無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に含浸させて得られたことを特徴とする(1)に記載の吸放湿紙。

(4) 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、アクリロニトリル系高分子微粒子にヒドラジン系化合物による架橋導入処理およびアルカリ金属塩による加水分解処理を施してなるアクリル酸系吸放湿性微粒子であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(5) 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、ジビニルベンゼンによる架橋構造およびカルボキシル基を有するものであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(6) パルプ状纖維がフィブリル化アクリル纖維であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(7) 熱融着性纖維の含有量が20重量%以下であることを特徴とする請求項(1)～(6)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(8) 水膨潤率が50%以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(9) 热収縮率が5%以下であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の吸放湿紙。

(10) 架橋構造および1～10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子、無機纖維、および、パルプ状纖維を含有する水性スラリーの調製、並びに、該水性スラリーを用いての湿式抄紙法による抄紙工程において、

前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水を使用することを特徴とする吸放湿紙の製造方法。

(11) 架橋構造および1～10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子が、前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水に分散または乳化している水性液を、無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に含浸させることを特徴とする吸放湿紙の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の吸放湿紙は、高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立したものであるため、寸法維持のために吸放湿性を抑制せざるを得なかったような用途においても、高い吸放湿性を提供することが可能である。また、吸湿放湿の繰り返しによる寸法の変化が小さいため、吸放湿紙自体の耐久性が高く、除湿空調機用の吸湿素子などにも好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明を詳述する。本発明の吸放湿紙は、架橋構造および1～10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子、無機纖維、並びにパルプ状纖維からなることを特徴とするものである。

[0010] 本発明にかかる架橋構造および酸性基を有する有機微粒子は、本発明の吸放湿紙において吸放湿性を担う主成分である。該酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基が代表的なものである。これらの酸性基は有機微粒子を構成する高分子を重合する際にこれらの酸性基を含有した单量体を共重合したり、あるいはカルボキシル基の場合であれば、ニトリル基やカルボン酸エステルを含有する单量体を共重合した後に加水分解したりするなどして導入することができる。

[0011] また、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子中の酸性基量は、1～10mmol/gであり、好ましくは3～10mmol/g、より好ましくは3～8mmol/gである。酸性基の量が1mmol/g未満の場合には、後述する金属イオンを少量しか結合させることができないので、十分な吸放湿性が得られないことがあり、また10mmol/gを超える

場合には、吸湿時の膨潤が激しくなり吸放湿紙の寸法安定性が不十分となるなどの問題を起こすことがある。

- [0012] さらに、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子中の酸性基の少なくとも一部には、Li、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが結合していることが必要である。これらの金属イオンを採用することで高い吸放湿性を発現することが可能である。特に、ナトリウムイオンを採用した場合には飽和吸湿量の優れたものとすることができます、カリウムイオンを採用した場合には吸放湿速度の優れたものとすることができます。
- [0013] 前記金属イオンの結合量は、吸放湿性を得るために総量で1mmol/g以上であることが望ましい。すなわち、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンが結合している場合であれば、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンの合計量が1mmol/g以上であることが望ましい。なお、結合量の上限については、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子中の酸性基に結合できる最大量である。
- [0014] なお、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子中に酸性基が1mmol/gよりも多量にある場合でも、上述したように金属イオンが1mmol/g結合していれば吸放湿性が得られる。しかし、多くの酸性基はその潜在的な吸放湿性を有效地に利用されないまま存在するだけで、多量の酸性基を有することの吸放湿性に対する利点が現れない。この利点を顕在させるには酸性基全体の少なくとも50mol%以上、好ましくは70mol%以上に金属イオンが結合していることが望ましい。
- [0015] また、本発明の吸放湿紙の作成にあたっては、後述するように、水に分散または乳化している架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を使用することになるが、該有機微粒子中の酸性基に結合している金属イオンは、酸性基とイオン結合をしているので、紙原料を濃度1～3重量%の水性スラリーとした後、さらに0.1～1重量%に希釈して抄紙するといったいわゆる抄紙工程のように大量の水を使用する場合には、該金属イオンが水中に存在する他のカチオンと交換する可能性がある。他のカチオンとの交換が起きた場合、吸放湿性の低下を起こすことがあるので、高吸放湿性とするためにはこの交換ができるだけ起こらないように配慮する必要がある。
- [0016] 具体的な方法としては、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を他の紙原料

とともに漉き込む場合であれば、該有機微粒子、無機纖維並びにパルプ状纖維を含有する水性スラリーの調製および抄紙を、該有機微粒子の酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水を用いて行う方法が挙げられる。また、原料となる紙に架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を付与する場合であれば、該有機微粒子が、該酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水に分散または乳化している水性液を、無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に含浸する方法が挙げられる。なお、該水性液としては架橋構造および酸性基を有する有機微粒子のエマルジョンや懸濁液などが挙げられる。

[0017] ここで、酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水とは、例えば、有機微粒子の酸性基にナトリウムイオンが結合している場合であれば、ナトリウムイオンを除くその他のカチオンの濃度の合計が1ppm以下の水を指す。このような水を使用することで、酸性基に結合している金属イオンと他のカチオンとの交換を最小限に留めることができる。これに対して、工業用水のようなカチオンを50~100ppm程度と多く含むような水を使用すると、他のカチオンとの交換がある程度起こるので、場合によっては所期の吸放湿性が得られないことがある。

[0018] 酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水としては、蒸留水やイオン交換水を使用することを推奨する。これらを使用した場合には、吸放湿性に与える影響が小さく、また、工業的にも利用しやすい。なお、本発明においてイオン交換水とは導電率が $3 \mu S/cm$ 以下の水を指す。通常、 $3 \mu S/cm$ の場合で全カチオン濃度が0.6ppm程度である。また、蒸留水やイオン交換水に限らず、酸性基に結合している金属イオンと同じイオンのみを含む水なども使用することができる。

[0019] 本発明にかかる架橋構造および酸性基を有する有機微粒子は、架橋構造によって有機微粒子を構成する高分子同士が結び付けられているため、吸湿時の膨潤を抑制することが可能となる。該架橋構造の種類には特に限定ではなく、例えば高分子重合時にジビニルベンゼンなどの多官能単量体を加えて形成させた架橋構造や、高分子重合後にヒドラジン、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの多官能化合物を反応させて形成させた架橋構造などを挙げができる。また、該有機微粒子

を紙に漉き込む場合の粒子径としては、微粒子を紙に保持するという点から、平均粒子径が1～50 μmであるものが望ましい。

- [0020] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子の好ましい例としては、アクリロニトリル系高分子微粒子にヒドラジン系化合物による架橋導入処理およびアルカリ金属塩による加水分解処理を施してなるアクリル酸系吸放湿性微粒子が挙げられる。該微粒子は、架橋構造の量およびカルボキシル基量の調節が比較的容易であり、多量のカルボキシル基を含有せしめることも可能であるため、吸放湿紙に求められる吸放湿性および寸法安定性に柔軟に対応することができる。以下、該アクリル酸系吸放湿性微粒子について詳述する。
- [0021] アクリル酸系吸放湿性微粒子の原料微粒子となるアクリロニトリル系高分子微粒子としては、アクリロニトリル単独重合体またはアクリロニトリルを40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上含有するアクリロニトリル系共重合体により形成された微粒子を採用することができる。アクリロニトリルと共に重合させる単量体については、特に制限はなく、適宜選択すればよい。
- [0022] 該アクリロニトリル系高分子微粒子は乾燥粉末状であっても、エマルジョン状であつてもよい。エマルジョン状の場合でもそのまま後述する処理を行うことが可能である。その場合、アクリロニトリル系高分子微粒子を重合する段階から、水としてイオン交換水を使用することで、上述した酸性基に結合している金属イオンと他のカチオンとの交換を容易に抑制することが可能である。
- [0023] アクリロニトリル系高分子微粒子はヒドラジン系化合物による架橋導入処理を施されるが、該処理においてはアクリロニトリル系高分子微粒子の有するニトリル基とヒドラジン系化合物の有するアミノ基が反応することによって架橋構造が形成され、纖維中の窒素含有量が増加する。この窒素含有量の増加は架橋度合の目安となるが、本発明の吸放湿紙に採用する場合、1.0～10重量%とするのが好ましい。
- [0024] 窒素含有量の増加を1.0～10重量%に調整し得る方法としては、上述のアクリロニトリル系高分子微粒子をヒドラジン系化合物の濃度5～60重量%の水溶液中、温度50～120℃で5時間以内で処理する方法が工業的に好ましい。
- [0025] ここで使用されるヒドラジン系化合物としては、特に限定されるものでなく、水加ヒド

ラジンや、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、臭化水素酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンなどのヒドラジン誘導体、エチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のアミノ基を複数含有する化合物が例示される。

- [0026] ヒドラジン系化合物による架橋導入処理を施された微粒子は、該処理で残留したヒドラジン系化合物を十分に除去した後、酸処理を施しても良い。ここに使用する酸としては、特に限定されず、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸や、有機酸等が挙げられる。該酸処理の条件としても、特に限定されないが、酸濃度3～20重量%、好ましくは7～15重量%の水溶液に、温度50～120°Cで0.5～10時間被処理微粒子を浸漬するといった例が挙げられる。
- [0027] ヒドラジン系化合物による架橋導入処理を経た微粒子、或いはさらに酸処理を経た微粒子は、続いてアルカリ性金属塩による加水分解処理を施される。この加水分解処理により、ヒドラジン系化合物による架橋導入処理に関与せずに残留しているニトリル基、又は架橋導入処理後酸処理を施した場合には残留しているニトリル基と一部酸処理で加水分解されて生成しているアミド基がカルボキシル基に変換されるが、該カルボキシル基には使用したアルカリ性金属塩に対応する金属イオンが結合した状態となる。
- [0028] ここで使用するアルカリ性金属塩としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等が挙げられ、金属種としては、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属を挙げることができる。
- [0029] 加水分解処理によって生成されるカルボキシル基の量は1～10mmol/g、好ましくは3～10mmol/g、より好ましくは3～8mmol/gである。カルボキシル基の量が1mmol/g未満の場合には、充分な吸放湿性が得られないことがあり、また10mmol/gを超える場合には、吸湿時の膨潤が激しくなり吸放湿紙の寸法安定性が不十分となることがある。
- [0030] 加水分解処理の条件は、必要量のカルボキシル基が生成されるように適宜設定すればよいが、好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%のアルカリ性金属塩水溶液中、温度50～120°Cで1～10時間処理する方法が工業的に好ましい。なお、加水分解処理を経た微粒子は、ニトリル基が残留していてもしてなくてもよい

。ニトリル基が残留していれば、その反応性を利用して、さらなる機能を付与できる可能性がある。

- [0031] 加水分解処理を施された微粒子は、必要に応じ金属塩を用いてカルボキシル基に結合させる金属イオンを調整する処理を行っても良い。かかる金属イオン調整処理に採用される金属塩の金属種としては、Li、Na、K、Ca、Mgから選ばれるが、Na、K、Caが特に推奨される。また、該処理に用いる塩の種類としては、これらの金属の水溶性塩であれば良く、例えば水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等が挙げられる。具体的には、夫々の金属で代表的なものとして、Na塩としてはNaOH、Na₂CO₃、K塩としてはKOH、Ca塩としてはCa(OH)₂、Ca(NO₃)₂、CaCl₂が好適である。
- [0032] なお、アクリル酸系吸放湿性微粒子のカルボキシル基に結合させる金属イオンは、飽和吸湿量を高くしたい場合にはナトリウムイオン、吸放湿速度を高くしたい場合にはカリウムイオンとすることが望ましい。
- [0033] また、アクリル酸系吸放湿性微粒子は上述してきたヒドラシン系化合物による架橋導入処理、酸処理、アルカリ金属塩による加水分解処理、金属イオン調整処理以外に、さらに別の処理を施したものであっても構わないし、架橋導入処理と加水分解処理を同時に施したものであっても構わない。
- [0034] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子の別の好ましい例としては、ジビニルベンゼンによる架橋構造およびカルボキシル基を有する微粒子が挙げられる。該微粒子の製造方法としては、特に限定はなく、官能基を有する有機高分子にジビニルベンゼンを反応させて架橋構造を形成させ、加水分解反応などでカルボキシル基を形成させる方法やジビニルベンゼンおよびカルボキシル基を有するビニル単量体をグラフト重合させる方法などが挙げられるが、架橋密度とカルボキシル基量を容易に制御できるという点で、ジビニルベンゼン、カルボキシル基を有するビニル単量体またはカルボキシル基に変換できる官能基を有する単量体、および必要に応じ他のビニル単量体を共重合させる方法が利用しやすい。以下、該方法について述べる。
- [0035] ジビニルベンゼンの使用量としては、特に限定はなく、吸放湿紙の寸法安定性およ

び吸放湿性が望ましい数値となるように設定すればよいが、通常、使用する全単量体に対して、3～40重量%となるようにするのが好ましい。3重量%未満では吸湿時の微粒子の膨潤が激しくなるため、吸放湿紙の寸法安定性が低下し、40重量%を越えるとカルボキシル基量が少なくなるため、十分な吸放湿性が得られないことがある。

- [0036] カルボキシル基を有するビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸、およびこれらの酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など、また、カルボキシル基に変換できる官能基を有する単量体としては、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどが挙げられ、これらのうちの一種または複数種を使用することができる。なお、カルボキシル基に変換できる官能基を有する単量体を使用した場合には、重合によって得られた微粒子に加水分解処理を施すなどしてカルボキシル基を生成させる。
- [0037] これらの単量体の使用量としては、得られる微粒子中に、カルボキシル基が、1～10mmol/g、好ましくは3～10mmol/g、より好ましくは3～8mmol/gとなるよう使用するのが望ましい。カルボキシル基量が1mmol/g未満の場合には、充分な吸放湿性が得られないことがあり、また10mmol/gを超える場合には、吸湿時の膨潤が激しくなり吸放湿紙の寸法安定性が不十分となることがある。
- [0038] 重合方法としては、特に限定はないが、粉末状の微粒子を得る方法としては、懸濁重合(パール重合)または懸濁沈殿重合による方法を用いることが好ましく、またエマルジョン状の微粒子を得る方法としては、乳化重合による方法が好ましい。乳化重合による場合は、上述した酸性基と結合している金属イオンと他のカチオンとの交換を抑制するという観点からイオン交換水などを使用して重合することが望ましい。
- [0039] 上記方法により得られたジビニルベンゼンによる架橋構造およびカルボキシル基を有する微粒子のカルボキシル基は、アクリル酸系吸放湿性微粒子の場合と同様に、必要に応じ金属塩を用いてカルボキシル基に結合させる金属イオンを調整する処理を行ってもよく、飽和吸湿量を高くしたい場合にはナトリウムイオン、吸放湿速度を高くしたい場合にはカリウムイオンとすることが望ましい。
- [0040] 以上、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子について述べてきたが、上述したような架橋構造および酸性基を有する有機微粒子であっても、吸放湿や加熱など

によってある程度の寸法変化が起こる。そこで本発明では、高い寸法安定性を発現させる方策として、無機纖維を併用する。無機纖維は吸放湿や加熱などによる寸法変化が極めて小さく、吸放湿紙の寸法安定性を向上させるうえで極めて有効である。このような無機纖維としては、特に限定ではなく、ガラス纖維、炭素纖維、アルミナ纖維、金属纖維などが例示される。

[0041] さらに、本発明の吸放湿紙においては、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子と無機纖維に加えてパルプ状纖維を使用する。パルプ状纖維を使用しなければ、纖維同士の絡み合いが不十分となり、各纖維の拘束が緩くなってしまうので、上述した無機纖維の寸法安定の効果が現れにくくなり、場合によっては紙とすることが困難となる。該パルプ状纖維としては、特に限定ではなく、針葉樹パルプ、広葉樹パルプなどの木材パルプ、麻パルプ、コットンパルプ、ケナフパルプなどの非木材パルプ、レーヨン、ビニロン、アクリルなどの合成纖維をフィブリル化したものなどを採用することができる。なかでも、アクリルパルプを採用した場合には、セルロース系のパルプに比べて耐水性が増し、含水時の強度が高い紙を得ることができるために、吸湿放湿を繰り返すような耐久性を求められる用途に好適である。

[0042] 以上、本発明の吸放湿紙の構成成分である、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子、無機纖維、並びにパルプ状纖維について述べてきたが、各構成成分の使用割合は、一般的には、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が5～80重量%、無機纖維が10～40重量%、パルプ状纖維が10～55重量%とするのが望ましい。これらの範囲内を外れると、高い吸放湿性と高い寸法安定性を両立できなくなることがある。

[0043] また、より高い寸法安定性が望まれる場合には、上述した構成に加えて熱融着性纖維を使用することも可能である。熱融着性纖維としては、特に限定ではなく、ポリエスチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ビニロンなどの合成纖維などを採用することができる。ただし、熱融着性纖維は、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を漉き込んでいる場合には、加熱乾燥で熱融着させた際に該有機微粒子を覆うなどして吸放湿性を低下させことがある。また、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子の水性液を含浸させる場合には、ポリエステル系の熱融着性纖維すると該有

機微粒子が付着しにくくなったり、ビニロン系の熱融着性纖維すると含浸時の吸水で紙の強度が低下し、加熱乾燥時に紙が変形したりするなどして性能を低下させことがある。従って、熱融着性纖維の使用には十分な注意が必要であり、できれば使用しないことが望ましい。止むを得ず使用する場合であっても、その使用量としては20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下に留めることが望ましい。

- [0044] なお、本発明の吸放湿紙には、上述した架橋構造および酸性基を有する有機微粒子、無機纖維、パルプ状纖維および熱融着性纖維のほかに、その他の天然纖維や合成纖維などを併用しても構わないことは言うまでもない。
- [0045] また、本発明の吸放湿紙の飽和吸湿率としては、20°C–65%RH雰囲気下で15%以上、より好ましくは20%以上であることが望ましい。飽和吸湿率が15%未満では、吸放湿紙としてはあまり有用ではなくなる。さらに、本発明の吸放湿紙の水膨潤率としては50%以下、より好ましくは40%以下であることが望ましい。水膨潤率が50%を越える場合、吸湿時と放湿時の寸法の変化が大きくなりすぎるため、使用できない用途が多くなる。また、熱収縮率としては5%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下であることが望ましい。熱収縮率が5%を越える場合、除湿空調機用の吸湿素子などの成形体に利用することが難しくなることがある。なお、本発明にいう飽和吸湿率、水膨潤率および熱収縮率は後述する測定方法により求められるものである。
- [0046] 次に本発明の吸放湿紙の一般的な製造方法について説明する。まず、架橋構造および1–10mmol/gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol/g以上結合している有機微粒子、無機纖維、並びにパルプ状纖維を水中に均一に混合分散し、水性スラリーとする。次いで、該水性スラリーを、円網、短網、長網、あるいはこれらの複合マシンなどの抄紙機を用いて抄紙する。抄紙後、シンクードライヤー、ヤンキードライヤー、エアードライヤーなどの通常の乾燥機を用いて乾燥することにより本発明の吸放湿紙を得ることができる。ここで、水性スラリーおよび抄紙工程に使用する水としては既述したように酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水を使用するが、なかでもイオン交換水または蒸留水を使用するのが好まし

い。

- [0047] また、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を水に分散または乳化させた場合や該有機微粒子がもともとエマルジョン状である場合などのように水性液の形態であれば、予め、通常の抄紙方法で作成した無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に該水性液に含浸させ、乾燥することによっても本発明の吸放湿紙を作成することができる。この場合の含浸方法としては、特に限定はなく、浸漬、スプレー噴霧、塗布などの方法を採用することができる。なお、水性液を形成する水としては、既述したように酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水を使用し、なかでもイオン交換水または蒸留水を使用するのが好ましい。
- [0048] なお、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子がエマルジョン状である場合でも、凝集剤などで凝集させてフロック状とすることで、上述のように無機纖維やパルプ状纖維などの他の紙原料とともに抄紙することが可能である。
- [0049] この他の製造方法としては、上述した架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を纖維の紡糸原液に添加し、これを紡糸して該微粒子を含有する纖維とし、該纖維を本発明の吸放湿紙の原料として抄紙する方法や、予め上述した架橋構造および酸性基を有する有機微粒子を付着させた纖維を本発明の吸放湿紙の原料として抄紙する方法などが挙げられる。
- [0050] なお、以上に説明してきた製造方法中の抄紙においては、水性スラリーに、他の纖維や通常の湿式抄紙で用いる粘剤、サイズ剤、染料、紙力増強剤などを添加しても構わない。また、必要に応じて、填料の流失を抑制するために水性スラリーに定着剤を添加することもできる。この定着剤としては、ポリエチレンイミン変性物、ポリアクリルアミド変性物、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、陽性デンプン、硫酸アルミニウム、カリミョウバンなどを挙げることができる。

実施例

- [0051] 以下実施例により本発明を具体的に説明するが、これらはあくまでも例示的なものであり、本発明の要旨はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。また、実施例中のイオン交換水はカチオン濃度0.6ppmのものである。以下に実施例中の測定方法、評価方法を示す

。

[0052] (1)酸性基量(全カルボキシル基量)

十分乾燥した試料約1gを精秤し(W1[g])、これに200mlの水を加えた後、50°Cに加温しながら1mol／1塩酸水溶液を添加してpH2にし、次いで0.1mol／1水酸化ナトリウム水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費された水酸化ナトリウム水溶液消費量(V1[ml])を求め、次式によつて全カルボキシル基量(A1[mmol／g])を算出した。

$$\text{全カルボキシル基量[mmol/g]} = 0.1 \times V1 / W1$$

[0053] (2)金属イオン結合カルボキシル基量

上述の全カルボキシル基量測定操作中の1mol／1塩酸水溶液添加によるpH2への調整をすることなく同様に滴定曲線を求め、試料中に含まれるH型カルボキシル基(COOH)の量(A2[mmol／g])を求めた。これらの結果から次式により金属イオン結合カルボキシル基量を算出した。

$$\text{金属イオン結合カルボキシル基量[mmol/g]} = A1 - A2$$

[0054] (3)金属イオン量

十分乾燥した試料を精秤した後、湿式分解し、原子吸光法を用いて金属イオン量を求めた。

[0055] (4)飽和吸湿率

試料約5.0gを絶乾し、重量を測定する(W2[g])。次に該試料を温度20°Cで65%RHの恒湿槽に24時間入れておく。このようにして吸湿した試料の重量を測定する(W3[g])。以上の測定結果から、次式によつて算出した。

$$\text{飽和吸湿率[%]} = \{(W3 - W2) / W2\} \times 100$$

[0056] (5)水膨潤率

試料を絶乾し、厚みを測定する(T1)。該試料を水に24時間浸漬した後、遠心脱水機(国産遠心機(株)社製TYPE H-770A)で遠心加速度160G(Gは重力加速度を示す)下2分間脱水し、再度厚みを測定する(T2)。これらの測定値から、次式によつて算出した。

$$\text{水膨潤率}[\%] = \{(T2 - T1) / T1\} \times 100$$

[0057] (6)熱収縮率

四角形に切断した試料を温度20°Cで65%RHの恒温槽に24時間入れた後、縦横の寸法(L1、L2)を測定する。次に該試料を105°C、30分間の条件下に保持した後、再度縦横の寸法(L3、L4)を測定する。以上の測定結果から、次式によつて算出した。

$$\text{熱収縮率}[\%] = \{(L1 + L2) - (L3 + L4)\} / (L1 + L2)$$

[0058] また、実施例中の架橋構造および酸性基を有する有機微粒子の作成方法は以下のとおりである。

[0059] <架橋構造および酸性基を有する有機微粒子A>

アクリロニトリル390部、ジビニルベンゼン100部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム16部及びイオン交換水1181部をオートクレーブ内に仕込み、更に重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドを单量体全量に対して0.5%添加した後、密閉し、次いで攪拌下において150°Cの温度にて23分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら約90°Cまで冷却し、原料微粒子aのエマルジョンを得た。この原料微粒子aのエマルジョンに、浴中濃度が1%となるように水酸化ナトリウムを加え、102°Cで5時間加水分解処理を行つた後、セルロースチューブに入れてイオン交換水で1週間透析・脱塩し、エマルジョン状の架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Aを得た。該有機微粒子は平均粒子径が0.4 μm、酸性基量が2.1mmol/g、金属

イオン結合カルボキシル基量が1. 5mmol/g、ナトリウムイオン量が1. 5mmol/gであった。

[0060] <架橋構造および酸性基を有する有機微粒子B>

原料微粒子aのエマルジョンの加水分解処理において、浴中濃度が3%となるように水酸化カリウムを加えた以外は、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Aと同様の方法により、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Bを得た。該有機微粒子は平均粒子径が0. 6 μm、酸性基量が5. 8mmol/g、金属イオン結合カルボキシル基量が4. 9mmol/g、カリウムイオン量が4. 8mmol/gであった。

[0061] <架橋構造および酸性基を有する有機微粒子C>

原料微粒子aのエマルジョンの加水分解処理において、浴中濃度が10%となるように水酸化ナトリウムを加えた以外は、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Aと同様の方法により、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Cを得た。該有機微粒子は平均粒子径が0. 9 μm、酸性基量が9. 2mmol/g、金属イオン結合カルボキシル基量が7. 3mmol/g、ナトリウムイオン量が7. 5mmol/gであった。

[0062] <架橋構造および酸性基を有する有機微粒子D>

アクリロニトリル490部、p-スチレンスルホン酸ソーダ16部及びイオン交換水1181部をオートクレーブ内に仕込み、更に重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドを単量体全量に対して0. 5%添加した後、密閉し、次いで攪拌下において150°Cの温度にて23分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら約90°Cまで冷却し、原料微粒子dのエマルジョンを得た。この原料微粒子dのエマルジョンに、浴中濃度が35%となるようにヒドラジンを加え、102°Cで2. 5時間架橋処理を行った。続いて浴中濃度が10%となるように水酸化ナトリウムを加え、102°Cで5時間加水分解処理を行った後、セルロースチューブに入れてイオン交換水で1週間透析・脱塩し、エマルジョン状の架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Dを得た。該有機微粒子は平均粒子径が0. 3 μm、酸性基量が5. 9mmol/g、金属イオン結合カルボキシル基量が4. 4mmol/g、ナトリウムイオン量が4. 5mmol/gであった。

[0063] <架橋構造および酸性基を有する有機微粒子E>

メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=70/30の水溶性重合体300部及び

硫酸ナトリウム30部を6595部の水に溶解し、櫛型搅拌機付きの重合槽に仕込んだ。次にアクリル酸メチル2700部およびジビニルベンゼン300部に2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノトリル)15部を溶解して重合槽に仕込み、400rpmの搅拌条件下、60°Cで2時間懸濁重合を行い、重合率87%で原料微粒子eを得た。該原料微粒子100部をイオン交換水900部中に分散し、これに100部の水酸化ナトリウムを添加し、90°Cで2時間加水分解反応を行った後、得られた重合体を、イオン交換水で洗浄した後、脱水、乾燥し、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Eを得た。該有機微粒子は平均粒子径が45 μm、酸性基量が4.7mmol/g、金属イオン結合カルボキシル基量が3.7mmol/g、ナトリウムイオン量が3.9mmol/gであった。

[0064] [実施例1～5、比較例1、2]

表1に示す割合の無機纖維、パルプ状纖維およびバインダー纖維からなる水性スラリーを作成し、熊谷理機工業(株)製角型シートマシンを用いて抄紙した後、濾紙の間に挟み、熊谷理機工業(株)製ロータリードライヤーを用いて、145°Cで乾燥させ、原料紙を作成した。該原料紙を表1に示す濃度のエマルジョン状の架橋構造および酸性基を有する有機微粒子に浸漬し、余分なエマルジョンを搾り出した後、120°Cで乾燥することで吸放湿紙を得た。得られた吸放湿紙について、有機微粒子の付着量を求め、寸法安定性の指標として水膨潤率および熱収縮率を、吸放湿性の指標として飽和吸湿率を測定した。

[0065] 実施例1～5および比較例1、2の評価結果を表1に示す。なお、表中の無機纖維、パルプ状纖維および熱融着性纖維の詳細は以下のとおりである。

- ・ガラス纖維：纖維径6 μm、纖維長6mm
- ・Bi-PUL：日本エクスラン工業(株)製アクリルパルプ、カナダ標準濾水度150ml
- ・針葉樹クラフトパルプ：カナダ標準濾水度600ml
- ・VPB-105：(株)クラレ製ビニロンバインダー纖維、纖度1T、纖維長3mm

[0066] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
原料紙	ガラス繊維%	50	ガラス繊維	43	ガラス繊維	43	ガラス繊維
	Bi-PUL%	50	Bi-PUL	50	針葉樹パルプ	50	Bi-PUL
	熱融着性繊維%	—	VPB-105	7	VPB-105	7	VPB-105
	有機微粒子エマルジョン(濃度)%	A 20	B 18	C 12	D 18	E 18	F 20
有機微粒子付着量(対吸放湿紙)%	72	64	32	68	65	69	64
評価結果	水膨潤率(%)	22	33	30	39	36	58
	熱収縮率(%)	0.7	1.2	0.9	2.3	1.5	6.3
	飽和吸湿率(%)	16.6	26.9	22.7	29.1	29.3	29.0
							14.7

[0067] 実施例1～5の吸放湿紙はいずれも水膨潤率および熱収縮率が低く、飽和吸湿率

の高いものであった。これに対して、比較例1では、パルプ状纖維を増やしたが、無機纖維を使用しなかったため、水膨潤を十分に抑制することができず、熱収縮も大きくなつたものと思われる。また、比較例2では、一応、紙を得ることができたが、ビニロン系の熱融着性纖維の使用量を増やしたため、エマルジョン含浸時の紙強度が低く、また、含浸後の加熱乾燥で紙が歪むなど、実用には適さない状態であった。

[0068] [実施例6および比較例3、4]

表2に示す割合の微粒子、無機纖維、パルプ状纖維および熱融着性纖維を、実施例6および比較例4についてはイオン交換水、比較例3については工業用水に分散させ、濃度0.5%の水性スラリーを作成した。作成した水性スラリーを熊谷理機工業(株)製角型シートマシンを用いて抄紙した後、濾紙の間に挟み、熊谷理機工業(株)製ロータリードライヤーを用いて、145°Cで乾燥させることで吸放湿紙を作成した。得られた吸放湿紙について、水膨潤率、熱収縮率および飽和吸湿率を測定した。実施例6および比較例3、4の評価結果を表2に示す。

[0069] [表2]

		実施例6		比較例3		比較例4	
原料紙		無機纖維%	ガラス纖維%	ガラス纖維%	ガラス纖維%	ガラス纖維%	ガラス纖維%
パルプ状纖維	%	Bi-PUL	25	Bi-PUL	25	Bi-PUL	25
熱融着性纖維	%	VPB-105	3.5	VPB-105	3.5	VPB-105	3.5
微粒子	%	架橋構造および酸性基を有する有機微粒子E	50	架橋構造および酸性基を有する有機微粒子E	50	シリカゲル 平均粒子径 $40\mu m$	50
水膨潤率(%)		28		20		2	
熱収縮率(%)		1.1		1.0		0.8	
飽和吸湿率(%)		20.7		13.5		12.2	

[0070] 実施例6で使用している架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Eは粉体状であるが、実施例1～5と同様に水膨潤率および熱収縮率が低く、飽和吸湿率の高い吸放湿紙が得られた。これに対して、比較例3の吸放湿紙は纖維構成としては実施例6と全く同じであるが、飽和吸湿率の低いものであった。これは、工業用水を使用して作成したため、工業用水中のカチオンと架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Eのナトリウムイオンがイオン交換を起こしたことが影響したものと思われる。また、

比較例4では架橋構造および酸性基を有する有機微粒子Eに代えて無機粒子であるシリカゲルを使用したが、十分な飽和吸湿率が得られなかった。

請求の範囲

- [1] 架橋構造および1～10mmol／gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol／g以上結合している有機微粒子(以下、架橋構造および酸性基を有する有機微粒子ともいう)、無機纖維、並びにパルプ状纖維からなり、20°C～65%RH雰囲気下における飽和吸湿率が15%以上であることを特徴とする吸放湿紙。
- [2] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子、無機纖維並びにパルプ状纖維を含有する水性スラリーの調製および抄紙を、前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水を用いて行って得られたことを特徴とする請求項1に記載の吸放湿紙。
- [3] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、該酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下の水に分散または乳化している水性液を、無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に含浸させて得られたことを特徴とする請求項1に記載の吸放湿紙。
- [4] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、アクリロニトリル系高分子微粒子にヒドラジン系化合物による架橋導入処理およびアルカリ金属塩による加水分解処理を施してなるアクリル酸系吸放湿性微粒子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の吸放湿紙。
- [5] 架橋構造および酸性基を有する有機微粒子が、ジビニルベンゼンによる架橋構造およびカルボキシル基を有するものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の吸放湿紙。
- [6] パルプ状纖維がフィブリル化アクリル纖維であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の吸放湿紙。
- [7] 熱融着性纖維の含有量が20重量%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の吸放湿紙。
- [8] 水膨潤率が50%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の吸放湿紙。
- [9] 熱収縮率が5%以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の吸放

湿紙。

- [10] 架橋構造および1～10mmol／gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol／g以上結合している有機微粒子、無機纖維、および、パルプ状纖維を含有する水性スラリーの調製、並びに、該水性スラリーを用いての湿式抄紙法による抄紙工程において、前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水を使用することを特徴とする吸放湿紙の製造方法。
- [11] 架橋構造および1～10mmol／gの酸性基を有し、該酸性基にLi、Na、K、Mg、Caよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属の金属イオンが1mmol／g以上結合している有機微粒子が、前記酸性基に結合している金属イオンを除いたカチオン濃度が1ppm以下である水に分散または乳化している水性液を、無機纖維およびパルプ状纖維からなる紙に含浸させることを特徴とする吸放湿紙の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/017700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H17/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-212692 A (Tokushu Seishi Kabushiki Kaisha), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0016], [0020] (Family: none)	1-11
A	JP 61-282465 A (Daiken Trade & Industry Co., Ltd.), 12 December, 1986 (12.12.86), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-11
A	JP 11-81188 A (Tokushu Seishi Kabushiki Kaisha), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Par. Nos. [0016], [0017], [0021] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2005 (20.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/017700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-30553 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims; Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none)	1-11
A	JP 2000-129574 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. No. [0008] & EP 933467 A & US 6046119 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.C17 D21H17/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.C17 D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-212692 A(特種製紙株式会社)1998.08.11 【特許請求の範囲】、【0015】、【0016】、【0020】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 61-282465 A(大建工業株式会社)1986.12.12 全文、第1-2図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 11-81188 A(特種製紙株式会社)1999.03.26 【特許請求の範囲】、【0016】、【0017】、【0021】 (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20.01.2005	国際調査報告の発送日 08.2.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官（権限のある職員） 山崎 利直 4 S 2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2002-30553 A(東洋紡績株式会社)2002.01.31 【特許請求の範囲】、【0012】、【0013】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-129574 A(東洋紡績株式会社)2000.05.09 【特許請求の範囲】、【0008】 & EP 933467 A & US 6046119 A	1-11